

JCT8 REC'D PCT/P 15 JUL 2005

PATENT

10/542228
(Docket No. PAT-01096)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Heinze-Peter Rink
Susanne Deutrich
Uwe Meisenburg
Karl-Heinz Joost
Dietmar Häring
Bernard Hauer

Serial No.: Unknown

Filed: herewith

For: POLYESTERS COMPRISING
GROUPS THAT CAN BE
ACTIVATED BY ACTINIC
RADIATION, CORRESPONDING
METHOD AND USE

Group Art Unit: Unknown

Examiner: Unknown

I hereby certify that the attached correspondence is
being deposited with the United States Postal Service
in an envelope as "Express Mail Post Office to
Addressee" Mailing Label No. ED 915 877 814 US,
addressed to Mail Stop PCT, Commissioner for
Patents, P.O. BOX 1450, Alexandria, Virginia 22313-
1450, on the date shown below.

July 15, 2005

Date


Marjorie Ellis

Mail Stop PCT
Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

German Text Application
Specification on

27

 pages; claims on

06

 pages;
the abstract on

01

 page(s); drawings on

--

 page(s).

**Polyester, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyester, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyestern, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Polyester als neue, mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder zu deren Herstellung. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und freitragenden Folien.

15

Polyester, die mindestens eine seitenständige und/oder endständige, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, sind seit langem bekannt. Sie dienen der Herstellung von mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen, die als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und 20 Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und freitragenden Folien verwendet werden.

Die Polyester können durch polymeranaloge Umsetzungen von 25 hydroxylgruppenhaltigen Polyestern mit Carbonsäuren oder Carbonsäureestern, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthalten, wie beispielsweise Acrylsäure oder Acrylsäureester, oder von seitenständigen und/oder endständigen Carbonsäuregruppen oder Carbonsäureestergruppen enthaltenden Polyestern mit 30 hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, die mit aktinischer Strahlung

aktivierbare Bindungen enthalten, wie beispielsweise Hydroxyethylacrylat, hergestellt werden.

- Polyester, die mindestens eine seitenständige und/oder endständige, mit
5 aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, werden aufgrund ihrer vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften häufig für die Herstellung von mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen verwendet. Ihre Herstellung durch die vorstehend beschriebenen polymeranalogen Umsetzungen ist aber problematisch, weil die direkte Umsetzung
10 hydroxylgruppenhaltiger Polyester mit Carbonsäuren oder Carbonsäureestergruppen zu einer Polyesterspaltung führen kann. Ebenso kann die Umsetzung Carbonsäuregruppen oder Carbonsäureestergruppen enthaltender Polyester mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen wie Hydroxyethylacrylat zu einem
15 Molekulargewichtsabbau führen. Die resultierenden Polyester können dann nicht mehr für die Herstellung von mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen verwendet werden, weil diese nicht mehr die Anforderungen der Anwender erfüllen.
20 Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 999 299 A 1 ist die Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern von Polyoxyalkylenen durch Veresterung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder Umesterung von (Meth)Acrylsäureestern mit Polyoxyalkylenglykolen in Anwesenheit eines die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Enzyms bekannt.
25 Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 999 230 A 1 ist die Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern von hydroxyfunktionellen Siloxanen und/oder polyoxyalkylenmodifizierten Siloxanen durch Veresterung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder Umesterung
30 von (Meth)Acrylsäureestern mit hydroxyfunktionellen Siloxanen und/oder

polyoxyalkylenmodifizierten Siloxanen in Anwesenheit eines die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Enzyms bekannt.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 1 035 153A 1 ist die
5 Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern von Carbonatgruppen enthaltenden, mit linearen Polyesteren modifizierten Siloxanen durch Veresterung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder Umesterung von (Meth)Acrylsäureestern mit Carbonatgruppen enthaltenden, mit linearen Polyesteren modifizierten Siloxanen und/oder
10 polyoxyalkylenmodifizierten Siloxanen in Anwesenheit eines die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Enzyms bekannt.

Aus dem Artikel von Th. Laiot, M. Brigodiot und E. Marechal in Polymer Bulletin, Band 26, Seiten 55 bis 62, 1991, ist die lipozymkatalysierte
15 Umesterung von Oligo(methylacrylaten) mit Allylalkohol bekannt. Dabei werden nur die endständigen Estergruppen umgesetzt.

Ob und wenn ja inwieweit sich diese Reaktionen auf die Herstellung von Polyesteren, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen enthalten,
20 übertragen lassen, ist nicht bekannt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue Polyester, enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, zu finden, die die Nachteile des
25 Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die sich mit Hilfe eines schonenden und sicherheitstechnisch vorteilhaften Verfahrens herstellen lassen, bei dem es zu keiner Schädigung, insbesondere keinem Molekulargewichtsabbau, der Polyester kommt. Außerdem sollen die neuen Polyester eine vorteilhaft niedrige Viskosität aufweisen.

Die neuen Polyester sollen sich insbesondere als mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder für deren Herstellung eignen. Die neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen sollen einen hohen Festkörpergehalt aufweisen und vor allem als Beschichtungsstoffe, 5 Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und frei tragenden Folien geeignet sein.

Demgemäß wurden die neuen Polyester gefunden, enthaltend mindestens 10 eine seitenständige und/oder endständige, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, herstellbar, indem man

1. einen Polyester (i), enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige Hydroxylgruppe, mit mindestens einer Carbonsäure (i) oder mindestens einem Ester (i) einer Carbonsäure (i), enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung, oder 15
2. einen Polyester (ii), enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige Carbonsäuregruppe oder mindestens eine seitenständige und/oder endständige Carbonsäureestergruppe, mit mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung (ii), enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,

25

in der Gegenwart mindestens eines die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Enzyms und/oder Organismus umsetzt.

Im Folgenden werden die neuen Polyester, enthaltend mindestens eine 30 seitenständige und/oder endständige, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, als »erfindungsgemäße Polyester« bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Polyester, enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, durch Umsetzung

5

1. eines Polyesters (i), enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige Hydroxylgruppe, mit mindestens einer Carbonsäure (i) oder mindestens einem Ester (i) einer Carbonsäure (i), enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung

10. aktivierbare Bindung, oder

15. 2. eines Polyesters (ii), enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige Carbonsäuregruppe oder mindestens eine seitenständige und/oder endständige Carbonsäureestergruppe, mit mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung (ii), enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,

in der Gegenwart eines Katalysators, wobei der Katalysator mindestens

20. ein die Umesterung oder Veresterung katalysierendes Enzym und/oder mindestens ein die Umesterung oder Veresterung katalysierender Organismus ist, gefunden.

25. Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Polyester, enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polyester und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte.

5

Insbesondere wiesen die erfindungsgemäßen Polyester keine durch das Herstellverfahren bedingte Schädigung, insbesondere keinen Molekulargewichtsabbau, auf.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren lieferte die erfindungsgemäßen Polyester in besonders schonender und sicherheitstechnisch besonders vorteilhafter Weise. Dabei kam es zu keiner Schädigung, insbesondere keinem Molekulargewichtsabbau, der Polyester. Außerdem konnte mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens das für den jeweiligen
- 15 Verwendungszweck erforderliche Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Polyester hervorragend reproduziert werden.

Die neuen Polyester eigneten sich insbesondere hervorragend als mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder für deren Herstellung. Die
20 neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen waren vor allem als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und frei tragenden Folien geeignet.

- 25 Die erfindungsgemäßen Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten, Dichtungen, Formteile und Folien wiesen hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften auf.

Die erfindungsgemäßen Produkte sind oligomere oder polymere
30 Polyester.

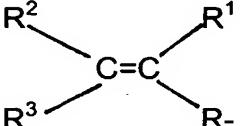
Oligomere enthalten im allgemeinen 2 bis 15 monomere Bausteine; Polymere enthalten im allgemeinen mehr als 10 monomere Bausteine (vgl. auch Römpf Online, 2002, »Oligomere«, »Polymere«).

- 5 Die erfindungsgemäßen Polyester, enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe. Vorzugsweise enthalten sie mindestens zwei seitenständige und/oder endständige Gruppen dieser Art.
- 10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahe Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung und Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Protonenstrahlung, Alphastrahlung, Betastrahlung und
- 15 Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

Im Falle der erfindungsgemäßen Polyester, die nach der ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich sind, sind die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen über Carbonyloxygruppen $-C(O)-O-$, von
20 den mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen her gesehen, mit der Oligomer- oder Polymerhauptkette verknüpft.

Im Falle der erfindungsgemäßen Polyester, die nach der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich sind, sind die mit aktinischer
25 Strahlung aktivierbaren Gruppen über Carbonyloxygruppen $-C(O)-O-$, von den Hauptketten her gesehen, mit der Oligomer- oder Polymerhauptkette verknüpft

Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen enthalten mindestens
30 eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung.
Hierunter wird eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer

- Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder
- 5 Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder - Doppelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifach- Bindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und - Dreifachbindungen vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß
- 10 bevorzugt verwendet. Besonders vorteilhaft sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, weswegen sie besonders bevorzugt verwendet werden. Der Kürze halber werden sie im Folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.
- 15 Vorzugsweise sind die Doppelbindungen in Gruppen der allgemeinen Formel I enthalten:
- 20  (I),
- In der allgemeinen Formel I haben die Variablen die folgende Bedeutung:
- 25 R Bindungselektronenpaar zwischen dem olefinischen Kohlenstoffatom und dem Kohlenstoffatom einer Carboxyloxygruppe oder verknüpfender organischer Rest, vorzugsweise Bindungselektronenpaar; und
- 30 R¹, R² Wasserstoffatom oder organischer Rest;

wobei mindestens zwei der Reste R, R¹, R² und R³ cyclisch miteinander verknüpft sein können.

Beispiele geeigneter verküpfender organischer Reste R enthalten Alkylen-

- 5 , Cycloalkylen- und/oder Arylengruppen oder sie bestehen aus diesen. Gut geeignete Alkylengruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylengruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylengruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere sechs, Kohlenstoffatome.

10

Beispiele geeigneter organischer Reste R¹, R² und R³ enthalten Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylgruppen oder sie bestehen aus diesen. Gut geeignete Alkylgruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylgruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylgruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome.

Die organischen Reste R, R¹, R² und R³ können substituiert oder unsubstituiert sein. Die Substituenten dürfen jedoch nicht die

- 20 Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens stören und/oder die Aktivierung der Gruppen mit aktinischer Strahlung inhibieren. Vorzugsweise sind die organischen Reste R, R¹, R² und R³ unsubstituiert.

Beispiele für besonders gut geeignete Gruppen der allgemeinen Formel I

- 25 sind Vinyl-, 1-Methylvinyl-, 1-Ethylvinyl-, Propen-1-yl, Styryl-, Cyclohexenyl-, Endomethylenecyclohexyl-, Norbornenyl- und Dicyclopentadienylgruppen, insbesondere Vinylgruppen.

Demnach handelt es sich bei den besonders bevorzugten, mit aktinischer

- 30 Strahlung aktivierbaren Gruppen um (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Cyclohexencarboxylat-, Endomethylenecyclohexancarboxylat-,

Norbornencarboxylat- und Dicyclopentadiencarboxylatgruppen, insbesondere aber (Meth)Acrylatgruppen, speziell Acrylatgruppen. Diese sind im Falle der erfindungsgemäßen Polyester, die nach der ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich sind, direkt mit den 5 Oligomer- oder Polymerhauptketten verbunden (R der allgemeinen Formel I = Bindungselektronenpaar zwischen dem olefinischen Kohlenstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Carboxyloxygruppe). Im Falle der erfindungsgemäßen Polyester, die nach der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich sind, sind sie über einen 10 verküpfenden organischen Rest und eine Oxy carbonylgruppe $-O-C(O)-$ mit den Hauptketten der Polyester verbunden.

Die erfindungsgemäßen Polyester sind durch polymeranaloge Umsetzungen herstellbar.

- 15 Gemäß der ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Polyester (i), enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige Hydroxylgruppe, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei seitenständige und/oder endständige 20 Hydroxylgruppen mit mindestens einer Carbonsäure (i) oder mindestens einem Ester (i) einer Carbonsäure (i), die mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen enthält, umgesetzt.
- 25 Gemäß der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Polyester (ii), enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige Carbonsäuregruppe, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei seitenständige und/oder endständige Carbonsäuregruppen, oder mindestens eine seitenständige und/oder 30 endständige Carbonsäureestergruppe, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei seitenständige und/oder endständige

Carbonsäureestergruppen, mit mindestens einer, insbesondere einer, hydroxylgruppenhaltigen Verbindung (ii), enthaltend mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen, umgesetzt.

5

Für die erfindungsgemäßen Polyester sowie für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wesentlich, dass die Umsetzungen in der Gegenwart mindestens eines, insbesondere eines, Enzyms, das die Umesterung oder Veresterung katalysiert, und/oder mindestens eines, insbesondere eines

- 10 Organismus, der die Umesterung oder Veresterung katalysiert, als Katalysator durchgeführt wird.

Als Enzyme werden Hydrolasen [EC 3.x.x.x], insbesondere Esterasen [EC 3.1.x.x.] und Proteasen [EC 3.4.x.x], eingesetzt. Bevorzugt sind die

- 15 Carboxyl Ester Hydrolasen [EC 3.1.1.x]. Besonders bevorzugt werden Lipasen als Hydrolasen eingesetzt. Insbesondere werden Lipasen aus Achromobacter sp., Aspergillus sp., Burholderia sp., Candida sp., Mucor sp., Penicillium sp., Pseudomonas sp., Rhizopus sp., Thermomyces sp. oder Schweinepankreas verwendet. Die Enzyme und ihre Funktionen
20 werden beispielsweise in Römpf Online, 2002, »Hydrolasen«, »Lipasen« und »Proteasen«, beschrieben. Sie können mobilisiert oder immobilisiert sein.

- Als Organismen kommen alle natürlich vorkommenden oder gentechnisch
25 veränderten Mikroorganismen, einzellige Lebewesen oder Zellen in Betracht, die die Umesterung oder Veresterung mittels einer Hydrolase [EC 3.x.x.x], bevorzugt einer Esterase [EC 3.1.x.x.] oder Protease [EC 3.4.x.x], besonders bevorzugt einer Carboxyl Ester Hydrolase [EC 3.1.1.x] und insbesondere einer Lipase katalysieren. Es sind alle dem Fachmann
30 bekannten Organismen einsetzbar, die Hydrolasen beinhalten. Bevorzugt werden Organismen eingesetzt, die als Hydrolasen Lipasen umfassen.

Insbesondere finden Achromobacter sp., Aspergillus sp., Burholderia sp., Candida sp., Mucor sp., Penicillium sp., Pseudomonas sp., Rhizopus sp., Thermomyces sp. und Zellen aus Schweinepankreas Verwendung. Dabei kann es sich um die unveränderten Organismen selbst oder um 5 gentechnisch veränderte Organismen handeln, die die Enzyme ursprünglich nicht oder nur ungenügend stark exprimieren und erst nach Veränderung eine genügend hohe Enzymaktivität und Produktivität aufweisen. Ferner können die Organismen durch die gentechnische Veränderung an die Reaktionsbedingungen und/oder 10 Kultivierungsbedingungen angepasst werden.

Die eingesetzte Menge des Enzyms und/oder des Organismus kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsprodukte und der 15 katalytischen Wirksamkeit und Selektivität des Enzyms bzw. Organismus und der gewählten Bedingungen.

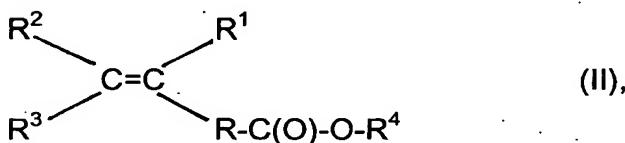
Vorzugsweise wird das Enzym in einer Menge von 0,1 bis 20, bevorzugt 0,2 bis 16, besonders bevorzugt 0,2 bis 14, ganz besonders bevorzugt 0,3 20 bis 12 insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsprodukte, eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit unterschiedlichsten Polyester (i) oder (ii) durchgeführt werden. Beispiele geeigneter Polyester und ihre 25 Herstellung werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 42 04 518 A 1, Seite 4, Zeile 43, bis Seite 5, Zeile 2, beschrieben.

Es können die unterschiedlichsten Carbonsäuren (i) oder Carbonsäureester (i) und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (ii) bei 30 dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Wesentlich ist, dass diese Verbindungen mindestens eine, insbesondere eine, mit

aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten. Vorzugsweise werden die Carbonsäuren (i) oder Carbonsäureester (i) und die hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (ii) aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der allgemeinen Formel II:

5



10 worin die Variablen R , R^1 , R^2 und R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable R^4

1. im Falle der Carbonsäuren (i) für ein Wasserstoffatom und im Falle der Carbonsäureester (i) für einen hydroxylgruppenfreien, einbindigen organischen Rest und
- 15 2. im Falle der hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (ii) für einen hydroxylgruppenhaltigen, einbindigen organischen Rest steht;

20 ausgewählt.

Bevorzugt enthält der einbindige organische Rest R^4

1. im Falle der Carbonsäureester (i) mindestens einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenfreien Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten, und
- 25 2. im Falle der hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (ii) mindestens einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen, insbesondere primäre Hydroxylgruppen enthaltenden, Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten,

oder er besteht hieraus.

- Beispiele geeigneter Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste sind die vorstehend beschriebenen. Bevorzugt werden Alkylreste R⁴ eingesetzt. Besonders bevorzugt ist der hydroxylgruppenfreie Alkylrest R⁴ ein Methylrest, Ethylrest, Propylrest, Butylrest oder 2-Ethylhexylrest, insbesondere ein Methylrest, und der hydroxylgruppenhaltige Alkylrest R⁴ ein Hydroxyethylrest, ein 2- oder 3-Hydroxypropylrest oder ein 4-Hydroxybutylrest, insbesondere ein 4-Hydroxybutylrest.

- Vorzugsweise werden die Carbonsäuren (i) aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Cyclohexencarbonsäure, Endomethylencyclohexancarbonsäure, Norbornencarbonsäure und Dicyclopentadienkarbonsäure, insbesondere Acrylsäure, ausgewählt.

- Vorzugsweise werden die Carbonsäureester (i) aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenfreien Estern der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Cyclohexencarbonsäure, Endomethylencyclohexancarbonsäure, Norbornencarbonsäure und Dicyclopentadienkarbonsäure, insbesondere der Acrylsäure, ausgewählt.
- Vorzugsweise werden die hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (ii) aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Estern der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Cyclohexencarbonsäure, Endomethylencyclohexancarbonsäure, Norbornencarbonsäure und Dicyclopentadienkarbonsäure, insbesondere der Acrylsäure, ausgewählt.

Insbesondere ist die Carbonsäure (i) Acrylsäure, der Carbonsäureester (i) Methylacrylat und die hydroxylgruppenhaltige Verbindung (ii) 4-Hydroxybutylacrylat.

- 5 Das molare Verhältnis der Polyester (i) zu den Carbonsäuren oder den Carbonsäureestern (i) sowie das molare Verhältnis der Polyester (ii) zu den hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (ii) können sehr breit variieren und richten sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Anzahl der reaktiven funktionellen Gruppen in den Polyestern (i)
- 10 und (ii), dem angestrebten Grad der Umsetzung der reaktiven funktionellen Gruppen und der vorgesehenen Anwendung. Der Fachmann kann daher die jeweils geeigneten molaren Verhältnisse anhand seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einiger orientierender Versuche leicht ermitteln.

15

- Die Umsetzungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können in einem einphasigen oder mehrphasigen, wässrigen und/oder organischen Reaktionsmedium durchgeführt werden. Dabei können die Ausgangsprodukte gelöst, suspendiert oder emulgiert vorliegen.
- 20 Umsetzungen können mit oder ohne Lösemittelzusatz durchgeführt werden. Vorzugsweise werden Lösemittel verwendet, die bezüglich der Umsetzungen inert sind. Bevorzugt werden übliche und bekannte organische, insbesondere aprotisch unpolare Lösemittel eingesetzt. Außerdem kann ein Überschuss an Carbonsäuren (i) oder
- 25 Carbonsäureestern (i) oder von hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (ii) als Reaktionsmedium eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden die Umsetzungen in Substanz, d. h. in Abwesenheit von organischen Lösemitteln oder in der Gegenwart geringer Mengen durchgeführt.
- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Die Auswahl des Temperaturbereichs

richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsprodukte und ihrer thermischen Stabilität sowie nach der katalytischen Wirksamkeit und Selektivität des Enzyms und/oder des Organismus und ihrer thermischen Stabilität.

- 5 Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen von 0 bis 100, bevorzugt 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 75 und insbesondere 20 bis 70°C durchgeführt.

- Auch die Dauer der Umsetzungen kann breit variieren und richtet sich
10 ebenfalls nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsprodukte und der katalytischen Wirksamkeit und Selektivität des Enzyms und/oder des Organismus. Vorzugsweise liegt die Dauer bei einer Stunde bis einer Woche, bevorzugt zwei Stunden bis fünf Tagen, besonders bevorzugt drei Stunden bis vier
15 Tagen und insbesondere vier Stunden bis drei Tagen.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Batch-Fahrweise, bei der alle Ausgangsprodukte in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt werden, oder in Semibatch-Fahrweise, bei der einzelne oder alle
20 Ausgangsprodukte im Verlauf der Umsetzung zum Reaktionsmedium zudosiert werden, durchgeführt werden,

- Bei der Umsetzung gemäß der ersten und der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens bildet sich Wasser oder mindestens eine, 25 insbesondere eine hydroxylgruppenhaltige Verbindung, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol. Es empfiehlt sich, die sich bildende hydroxylgruppenhaltige Verbindung bzw. das Wasser während oder unmittelbar nach der Bildung aus den Reaktionsgemischen zu entfernen. Dabei können alle üblichen und bekannten Methoden, wie
30 beispielsweise Vakuumdestillation oder azeotrope Destillation, Pervaporation oder Durchleiten von Inertgasen, angewandt werden.

Wesentlich ist dabei, dass die Ausgangsprodukte, die Katalysatoren und die Endprodukte nicht thermisch geschädigt werden. Es können den Reaktionsgemischen auch Stoffe zugesetzt werden, die hydroxylgruppenhaltige Verbindungen und/oder Wasser absorbieren.

- 5 Diese Stoffe dürfen allerdings nicht das erfindungsgemäße Verfahren stören, indem sie beispielsweise die katalytische Wirksamkeit des Enzyms und/oder des Organismus verringern und/oder eine eigene katalytische Wirksamkeit entfalten. Beispiele geeigneter absorbierender Stoffe sind Molekularsiebe mit entsprechenden Porengrößen (vgl. auch Römpf
- 10 Online, 2002, »Molekularsiebe« und »Zeolithe«).

Die resultierenden erfindungsgemäßen Polyester können den unterschiedlichsten Verwendungszwecken zugeführt werden. Dazu können sie aus den Reaktionsgemischen als Substanzen isoliert werden

- 15 oder direkt in Lösung eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie als neue, mit aktinischer Strahlung härtbare Massen oder zu deren Herstellung verwendet. Im Folgenden werden die neuen, mit aktinischer Strahlung härtbare Massen als »erfindungsgemäße Massen« bezeichnet.

- 20 Die erfindungsgemäßen Massen können alle üblichen und bekannten Bestandteile mit aktinischer Strahlung härtbarer Massen enthalten, wie zusätzliche strahlenhärtbare Bindemittel, die von den erfindungsgemäßen Polyestern verschieden sind, strahlenhärtbare Reaktivverdünner und Photoinitiatoren. Darüber hinaus können sie übliche und bekannte Hilfs-
- 25 und Zusatzstoffe, wie Katalysatoren, Weichmacher, Lichtschutzmittel, Haftvermittler (Tackifier), Slipadditive, Verlaufsmittel, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Nanopartikel und filmbildende Hilfsmittel, enthalten.
- 30 Beispiele geeigneter, üblicher und bekannter Bestandteile mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure)

härtbarer Massen sind beispielsweise aus dem deutschen Patent DE 197 09 467 C 1, Seite 4, Zeile 30, bis Seite 6, Zeile 30, oder der deutschen Patentanmeldung DE 199 47 523 A 1 bekannt.

- 5 Ist die erfindungsgemäße Masse auch noch thermisch härtbar, d. h. Dual-Cure-härtbar, enthält sie vorzugsweise noch übliche und bekannte thermisch härtende Bindemittel und Vernetzungsmittel, die zusätzlich noch mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen enthalten können, und/oder thermisch härtende Reaktivverdünnner, sowie dies beispielsweise in den
10 deutschen Patentanmeldungen DE 198 187 735 A 1 und DE 199 20 799 A 1 oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A 1 beschrieben wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen erfolgt vorzugsweise
15 durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Kneter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer. Vorzugsweise wird hierbei unter Ausschluss von
20 Licht einer Wellenlänge $\lambda < 550$ nm oder unter völligem Ausschluss von Licht gearbeitet, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen zu verhindern.

Die erfindungsgemäße Massen können in den unterschiedlichsten Formen
25 vorliegen. So sind sie konventionelle, organische Lösemittel enthaltende Massen, wässrige Massen, im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie flüssige Massen (100%-Systeme), im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie feste Pulver oder im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Pulversuspensionen (Pulverslurries). Außerdem können sie
30 Einkomponentensysteme, in denen die Bindemittel und die Vernetzungsmittel nebeneinander vorliegen, oder Zwei- oder

Mehrkomponentensysteme, in denen die Bindemittel und die Vernetzungsmittel bis kurz vor der Applikation getrennt voneinander vorliegen, sein.

- 5 Die erfindungsgemäßen Massen dienen der Herstellung mit aktinischer Strahlung gehärteter Massen, insbesondere von Beschichtungen, Lackierungen, Formteilen und frei tragenden Folien.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile und Folien werden die 10 erfindungsgemäßen Massen auf übliche und bekannte temporäre oder permanente Substrate appliziert. Vorzugsweise werden für die Herstellung der erfindungsgemäßen Folien und Formteile übliche und bekannte temporäre Substrate verwendet, wie Metall- und Kunststoffbänder oder Hohlkörper aus Metall, Glas, Kunststoff, Holz oder Keramik, die leicht 15 entfernt werden können, ohne dass die erfindungsgemäßen Folien und Formteile beschädigt werden.

Werden die erfindungsgemäßen Massen für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen verwendet, werden 20 permanente Substrate eingesetzt, wie Fortbewegungsmittel, inklusive Fluggeräte, Schiffe, Schienenfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, und Teile hiervon, Bauwerke im Innen- und Außenbereich und Teile hiervon, Türen, Fenster und Möbel sowie im Rahmen der industriellen Lackierung Substrate wie Glashohlkörper, Coils, 25 Container, Emballagen, industrielle Kleinteile, wie Muttern, Schrauben oder Radkappen, optische Bauteile, elektrotechnische Bauteile, wie Wickelgüter, inklusive Spulen und Statoren und Rotoren von Elektromotoren, mechanische Bauteile und Bauteile für weiße Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren. Die 30 erfindungsgemäßen Folien und Formteile können ebenfalls als Substrate dienen.

Methodisch weist die Applikation der flüssigen erfindungsgemäßen Massen keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Sprühen, Rakeln,
5 Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen.

Auch die Applikation der pulverförmigen erfindungsgemäßen Masse weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise nach den üblichen und bekannten Wirbelschichtverfahren, wie sie
10 beispielsweise aus den Firmenschriften von BASF Coatings AG, »Pulverlacke für industrielle Anwendungen«, Januar 2000, oder »Coatings Partner, Pulverlack Spezial«, 1/2000, oder Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 187 und 188, »Elektrostatisches Pulversprühen«, »Elektrostatisches Sprühen«
15 und »Elektrostatisches Wirbelbadverfahren«, bekannt sind.

Bei der Applikation empfiehlt es sich, unter Ausschluss von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Masse zu vermeiden.

20 Vorzugsweise werden die applizierten erfindungsgemäßen Massen mit UV-Strahlung gehärtet. Bevorzugt wird bei der Bestrahlung eine Strahlendosis von 100 bis 6.000, vorzugsweise 200 bis 3.000, bevorzugt 300 bis 2.000 und besonders bevorzugt 500 bis 1.800 mJcm⁻² eingesetzt,
25 wobei der Bereich < 1.700 mJcm⁻² ganz besonders bevorzugt ist.

Dabei kann die Strahlenintensität breit variieren. Sie richtet sich insbesondere nach der Strahlendosis einerseits und der Bestrahlungsdauer andererseits. Die Bestrahlungsdauer richtet sich bei
30 einer vorgegebenen Strahlendosis nach der Band- oder

Vorschubgeschwindigkeit der Substrate in der Bestrahlungsanlage und umgekehrt.

- Als Strahlenquellen für die UV-Strahlung können alle üblichen und
5 bekannten UV-Lampen verwendet werden. Es kommen auch Blitzlampen in Betracht. Vorzugsweise werden als UV-Lampen Quecksilberdampflampen, bevorzugt Quecksilbernieder-, -mittel- und -hochdruckdampflampen, insbesondere Quecksilbermitteldruckdampflampen, verwendet. Besonders bevorzugt
10 werden unmodifizierte Quecksilberdampflampen plus geeignete Filter oder modifizierte, insbesondere dotierte, Quecksilberdampflampen verwendet.

Bevorzugt werden galliumdotierte und/oder eisendotierte, insbesondere eisendotierte, Quecksilberdampflampen verwendet, wie sie beispielsweise
15 in R. Stephen Davidson, »Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing«, Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, »An Overview«, Seite 16, Figure 10, oder Dipl.-Ing. Peter Klamann, »eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender«, Seite 2, Oktober 1998, beschrieben werden.

20

Beispiele geeigneter Blitzlampen sind Blitzlampen der Firma VISIT.

Der Abstand der UV-Lampen von den applizierten erfindungsgemäßen Massen kann überraschend breit variieren und daher sehr gut auf die
25 Erfordernisse des Einzelfalls eingestellt werden. Vorzugsweise liegt der Abstand bei 2 bis 200, bevorzugt 5 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 cm. Deren Anordnung kann außerdem den Gegebenheiten des Substrats und der Verfahrensparameter angepasst werden. Bei kompliziert geformten Substraten, wie sie für
30 Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche), wie Hohlräume,

Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen, mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, ausgehärtet werden.

5

- Die Bestrahlung kann unter einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre durchgeführt. „Sauerstoffabgereichert“ bedeutet, dass der Gehalt der Atmosphäre an Sauerstoff geringer ist als der Sauerstoffgehalt von Luft (20,95 Vol.-%). Die Atmosphäre kann im Grunde auch sauerstofffrei sein, 10 d. h., es handelt sich um ein Inertgas. Wegen der fehlenden inhibierenden Wirkung von Sauerstoff kann dies aber eine starke Beschleunigung der Strahlenhärtung bewirken, wodurch Inhomogenitäten und Spannungen in den erfindungsgemäßen gehärteten Massen entstehen können. Es ist daher von Vorteil, den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre nicht auf Null 15 Vol.-% abzusenken.

- Bei den applizierten, Dual-Cure-härbaren, erfindungsgemäßen Massen kann die thermische Härtung beispielsweise mit Hilfe eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie heiße Luft, erhitztes Öl 20 oder erwärzte Walzen, oder mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (NIR) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen in einem Umluftofen oder durch Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die 25 thermische Härtung bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C.

- Sowohl die thermische Härtung als auch die Härtung mit aktinischer Strahlung können stufenweise durchgeführt werden. Dabei können sie hintereinander (sequenziell) oder gleichzeitig erfolgen. Erfindungsgemäß 30 ist die sequenzielle Härtung von Vorteil und wird deshalb bevorzugt

verwendet. Es ist dabei von besonderem Vorteil, die thermische Härtung nach der Härtung mit aktinischer Strahlung durchzuführen.

- Die resultierenden erfindungsgemäßen Folien, Formteile, Beschichtungen,
- 5 Klebschichten und Dichtungen eignen sich hervorragend für das Beschichten, Verkleben, Abdichten, Umhüllen und Verpacken von Fortbewegungsmitteln, inklusive Fluggeräte, Schiffe, Schienenfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, und Teilen hiervon, Bauwerken im Innen- und Außenbereich und Teilen hiervon,
 - 10 Türen, Fenstern und Möbeln sowie im Rahmen der industriellen Lackierung von Glashohlkörpern, Coils, Container, Emballagen, industriellen Kleinteilen, wie Muttern, Schrauben oder Radkappen, optischen Bauteilen, elektrotechnischen Bauteile, wie Wickelgüter, inklusive Spulen und Statoren und Rotoren für Elektromotoren,
 - 15 mechanischen Bauteilen und Bauteilen für weiße Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren.

- Vor allem aber werden die erfindungsgemäßen Massen als Beschichtungsstoffe vorzugsweise als Füller, Grundierungen, Basislacke
- 20 und Decklacke oder Klarlacke, bevorzugt als Decklacke oder Klarlacke, insbesondere als Klarlacke zur Herstellung farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch abschirmender oder fluoreszierender Mehrschichtlackierungen, speziell farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, eingesetzt. Für die Herstellung der
 - 25 Mehrschichtlackierungen können übliche und bekannte Nass-in-nass-Verfahren und Lackaufbauten angewandt werden.

- Bei den resultierenden erfindungsgemäßen Klarlackierungen handelt es sich um die äußersten Schichten der Mehrschichtlackierungen, die
- 30 wesentlich den optischen Gesamteindruck (Appearance) bestimmen und die farb- und/oder effektgebenden Schichten vor mechanischer und

chemischer Schädigung und Schädigung durch Strahlung schützen. Deswegen machen sich auch Defizite in der Härte, Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und der Stabilität gegenüber Vergilbung bei der Klarlackierung besonders stark bemerkbar. So aber weisen die erfindungsgemäßen Klarlackierungen nur eine geringe Vergilbung auf. Sie sind hoch kratzfest und zeigen nach dem Zerkratzen nur sehr geringe Glanzverluste. Gleichzeitig haben sie eine hohe Härte. Nicht zuletzt haben sie eine besonders hohe Chemikalienfestigkeit und haften sehr fest auf den farb- und/oder effektgebenden Schichten.

10

Die erfindungsgemäßen Substrate, die mit erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichtet und/oder imprägniert, mit erfindungsgemäßen Klebschichten verklebt, mit erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet und/oder mit erfindungsgemäßen Folien und/oder Formteilen umhüllt oder verpackt sind, weisen daher hervorragende Dauergebrauchseigenschaften und eine besonders lange Gebrauchsdauer auf.

Beispiele

20

Beispiel 1

Die Herstellung eines Polyesters mit Acrylatgruppen

In einem für die Herstellung von Polyestern geeigneten Reaktor wurden 1.050,9 Gewichtsteile Phthalsäureanhydrid, 452,2 Gewichtsteile Neopentylglykol, 228,4 Gewichtsteile Hexandiol und 289,8 Gewichtsteile Trimethylolpropan eingewogen und kontinuierlich bis zu einer Hydroxylzahl von 180 mg KOH/g kondensiert. Anschließend wurde der Polyester aus dem Reaktor abgelassen.

In einem Reaktionsgefäß wurden 200 Gewichtsteile des Polyesters, 30 Gewichtsteile Methylisobutylketon, 140 Gewichtsteile Methylacrylat, 0,028 Gewichtsteile Methylhydrochinolin, 16 Gewichtsteile Novozym ® 435 (Lipase der Firma Novozyme, Dänemark) und 100 Gewichtsteile 5 Molekularsieb 5 Angstrom miteinander vermischt und während 24 Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde vom Molekularsieb abfiltriert und mit wenig Methylacrylat gewaschen. Überschüssiges Methylacrylat und 4-Methoxyphenol wurden durch Vakuumdestillation bei 40 °C aus dem Filtrat entfernt. Der zurückbleibende, Acrylatgruppen 10 enthaltende Polyester wies eine Hydroxylzahl von 65 mg KOH/g auf, was einem Umsatz von 64% entsprach.

Der Acrylatgruppen enthaltende Polyester war hervorragend für die Herstellung von mit UV-Strahlung härtbaren Massen geeignet.

15

Beispiel 2

Die Herstellung eines mit UV-Strahlung und thermisch härtbaren Dual-Cure-Klarlacks und einer farbgebenden Mehrschichtlackierung 20 hieraus

Für die Herstellung des Dual-Cure-Klarlacks wurde zunächst ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz hergestellt. Dazu wurden in einem für die Polymerisation geeigneten Stahlreaktor, ausgerüstet mit 25 Rührer, Rückflusskühler und Ölheizung, 810 Gewichtsteile Solventnaphtha ® vorgelegt und auf die Polymerisationstemperatur von 140 °C aufgeheizt. Anschließend wurde während 4,75 Stunden eine Mischung aus 148,2 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 111 Gewichtsteilen Solventnaphtha ® zudosiert. 15 Minuten nach Beginn 30 des Zulaufs der Initiatormischung wurde während 4 Stunden eine Mischung aus 185 Gewichtsteilen Styrol, 862 Gewichtsteilen

Ethylhexylacrylat, 500 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 278 Gewichtsteilen Hydroxybutylacrylat und 28 Gewichtsteilen Acrylsäure zudosiert. Nach Beendigung der Polymerisation wurde die Lösung mit weiterem Solventnaphtha ® auf einen Festkörpergehalte von 65 Gew.-% eingestellt. Das Polyacrylatharz wies eine Hydroxylzahl von 175 mg KOH/g auf.

- Für die Herstellung des Dual-Cure-Klarlacks wurde des weiteren ein Stammlack aus 35 Gewichtsteilen des hydroxylgruppenhaltigen Polyesters des Beispiels 1, 2,9 Gewichtsteilen einer Aerosil ®-Paste, 1 Gewichtteil Irgacure ® (handelsüblicher Photoinitiator), 0,5 Gewichtsteilen Lucirin ® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der Firma BASF Aktiengesellschaft), 0,8 Gewichtsteilen Byk ® 358 (handelsübliches Lackadditiv der Firma Byk Chemie), 1 Gewichtteil Tinuvin ® 292 und 1 Gewichtteil Tinuvin ® 400 (beides handelsübliche Lichtschutzmittel der Firma Ciba Specialty Chemicals) sowie 22,8 Gewichtsteilen Butylacetat hergestellt.
- Außerdem wurde eine Härterlösung aus 64 Gewichtsteilen Isocyanatoacrylat Roskydal ® UA VPLS 2337 (Basis: Trimeres von Hexamethylendiisocyanat; Gehalt an Isocyanatgruppen: 12 Gew.-%), 16 Gewichtsteilen Isocyanatoacrylat Roskydal ® UA VP FWO 303-77 (Basis: Trimeres von Isophorondiisocyanat, 70,5 %ig in Butylacetat, Viskosität: 1.500 mPas; Gehalt an Isocyanatgruppen: 6,7 Gew.-%;) und 11,5 Gewichtsteilen Desmodur ® N 3300 (Isocyanat auf Basis des Trimeren von Hexamethylendiisocyanat) (alle drei Produkte von der Firma Bayer AG) sowie 8 Gewichtsteilen Butylacetat hergestellt.
- Stammlack und Härter wurden im Gewichtsverhältnis von 95 : 36,5 gemischt, wodurch der Dual-Cure-Klarlack resultierte.

- Zur Herstellung der Mehrschichtlackierung wurden Stahltafeln nacheinander mit einer kathodisch abgeschiedenen und während 20 Minuten bei 170 °C eingebrannten Elektrotauchlackierung einer
- 5 Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet. Anschließend wurden die Stahltafeln mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Wasserfüller von BASF Coatings AG, wie er üblicherweise für Kunststoffsubstrate verwendet wird, beschichtet. Die resultierende Füllerschicht wurde während 30 Minuten bei 90 °C eingebrannt, so dass eine
- 10 Trockenschichtdicke von 35 bis 40 µm resultierte. Hiernach wurde ein handelsüblicher schwarzer Wasserbasislack von BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 12 bis 15 µm appliziert, wonach die resultierende Wasserbasislackschicht während zehn Minuten bei 80 °C abgelüftet wurde. Anschließend wurde der Dual-Cure-Klarlack mit einer Schichtdicke
- 15 von 40 bis 45 µm in einem Kreuzgang mit einer Fließbecherpistole pneumatisch appliziert. Die Härtung der Wasserbasislackschicht und der Klarlackschicht erfolgte während 5 Minuten bei Raumtemperatur, während 10 Minuten bei 80 °C, gefolgt von einer Bestrahlung mit UV-Licht einer Dosis von 1.500 mJ/cm², und abschließend während 20 Minuten bei 140
- 20 °C.

Die Mehrschichtlackierung war sehr brillant und wies einen Glanz (20 °) nach DIN 67530 von 89,7 auf. Außerdem war die Klarlackierung frei von Oberflächenstörungen, von hoher Haftung auf der Basislackierung, hart, 25 flexibel kratzfest,witterungsbeständig, chemikalienbeständig, vergilbungsbeständig und beständig gegenüber Vogelkot.

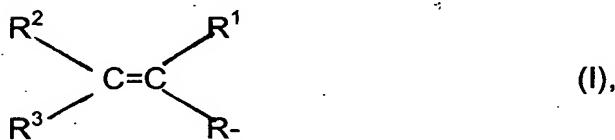
Patentansprüche

1. Polyester, enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe,
5 herstellbar, indem man
 1. einen Polyester (i), enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige Hydroxylgruppe, mit mindestens einer Carbonsäure (i) oder mindestens einem Ester (i) einer Carbonsäure (i), enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung, oder
10
 2. ein Polyester (ii), enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige Carbonsäuregruppe oder mindestens eine seitenständige und/oder endständige Carbonsäureestergruppe, mit mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung (ii), enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,
15
- 20 in der Gegenwart mindestens eines die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Enzyms und/oder Organismus umsetzt.
- 25 2. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Enzym aus der Gruppe der Hydrolasen [EC 3.x.x.x] ausgewählt ist.
3. Polyester Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolasen [EC 3.x.x.x] Esterasen [EC 3.1.x.x] und
30 Proteasen [EC 3.4.x.x] sind.

4. Polyester nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolasen Carboxyl Ester Hydrolysen [EC 3.1.1.x] sind.
5. Polyester nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolasen Lipasen sind.
6. Polyester nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Lipasen aus Achromobacter sp., Aspergillus sp., Burholderia sp., Candida sp., Mucor sp., Penicillium sp., Pseudomonas sp., Rhizopus sp., Thermomyces sp. oder Schweinepankreas gewinnbar sind.
7. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Organismen natürlich vorkommende oder gentechnisch veränderte Mikroorganismen, einzellige Lebewesen oder Zellen sind, die mindestens ein die Umesterung oder Veresterung katalysierende Enzym umfassen.
8. Polyester nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Organismen aus der Gruppe, bestehend aus Achromobacter sp., Aspergillus sp., Burholderia sp., Candida sp., Mucor sp., Penicillium sp., Pseudomonas sp., Rhizopus sp., Thermomyces sp. und Zellen aus Schweinepankreas, ausgewählt sind.
9. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure (i), der Carbonsäureester (i) und die hydroxylgruppenhaltige Verbindung (ii) jeweils eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthält.
10. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare

Bindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und/oder - Dreifachbindung ist.

11. Polyester nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist.
- 5 12. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure (i) eine Monocarbonsäure ist und die hydroxylgruppenhaltige Verbindung (ii) eine primäre Hydroxylgruppe enthält.
- 10 13. Polyester nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung in Gruppen der allgemeinen Formel I:
- 15



20

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

25

R Bindungselektronenpaar zwischen dem olefinisch Kohlenstoffatom und dem Kohlenstoffatom einer Carboxyloxygruppe und verknüpfender organischer Rest; und

30

R¹, R²
und R³ Wasserstoffatom oder organischer Rest;

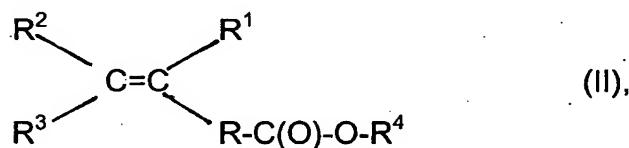
wobei mindestens zwei der Reste R, R¹, R² und R³ cyclisch miteinander verknüpft sein können;

enthalten ist.

5

14. Polyester nach einem der Ansprüche 1 bis 13 dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäureester (i) und die hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (ii) aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der allgemeinen Formel II:

10



15

worin die Variablen R, R¹, R² und R³ die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable R⁴

20

1. im Falle der Carbonsäuren (i) ein Wasserstoffatom und im Falle der Carbonsäureester (i) für einen hydroxylgruppenfreien, einbindigen organischen Rest sowie

2. im Falle der hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (ii) für einen hydroxylgruppenhaltigen, einbindigen organischen Rest steht;

25

ausgewählt werden.

30

15. Polyester nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der einbindige organische Rest R⁴

1. im Falle der Carbonsäureester (i) mindestens einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenfreien Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten, und
 - 5 2. im Falle der hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (ii) mindestens einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten,
- 10 enthält oder hieraus besteht.
16. Polyester nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure (i) Acrylsäure, der Carbonsäureester (i) Methylacrylat und die hydroxylgruppenhaltige Verbindung (ii) 4-Hydroxybutylacrylat ist.
 - 15 17. Verfahren zur Herstellung eines Polyesters gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, durch Umsetzung
 - 20 1. eines Polyesters (i), enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige Hydroxylgruppe, mit mindestens einer Carbonsäure (i) oder mindestens einem Ester (i) einer Carbonsäure (i), enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung, oder
 - 25 2. eines Polyesters (ii), enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige Carbonsäuregruppe oder mindestens eine seitenständige und/oder endständige Carbonsäureestergruppe, mit mindestens einer
 - 30

hydroxylgruppenhaltigen Verbindung (ii), enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,

- 5 in der Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mindestens ein die Umesterung oder Veresterung katalysierendes Enzym und/oder mindestens ein die Umesterung oder Veresterung katalysierender Organismus ist.
- 10 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Veresterung der Polyester (i) und (ii) resultierende Wasser oder die resultierenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen bei oder unmittelbar nach der Bildung aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird oder werden.
- 15 19. Verwendung der Polyester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 und der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 17 oder 18 hergestellten Polyester als mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) härtbare Massen oder zu deren Herstellung.
- 20 21. Verwendung nach Anspruch 21 dadurch gekennzeichnet, dass die mit härtbaren Massen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen für die Herstellung von Beschichtungen, Lackierungen, Klebschichten, und Dichtungen sowie für die Herstellung von Formteilen und freitragenden Folien verwendet werden.

Zusammenfassung

- Polyester, enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, herstellbar,
5 indem man
1. einen Polyester (i), enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige Hydroxylgruppe, mit mindestens einer Carbonsäure (i) oder mindestens einem Ester (i) einer Carbonsäure
10 (i), enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung, oder
 2. einen Polyester (ii), enthaltend mindestens eine seitenständige und/oder endständige Carbonsäuregruppe oder mindestens eine seitenständige und/oder endständige Carbonsäureestergruppe, mit mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung (ii), enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung,
15
 - 20 in der Gegenwart mindestens eines die Umesterung oder Veresterung katalysierenden Enzyms und/oder Organismus umsetzt; Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.